

83-729827/32 BENCKISER-KNAPSACK 30.01.82-DE-203074 (04.08.83) C14c-01	A97 D18 BENC 30.01.82 *DE 3203-074-A	A(4-F4B, 12-B6) D(7-B)	'D 5 6
Leather mfr. with limed leather pretreatment before tanning - first with polymer of carboxyl gp.-contg. monomer, then with aldehyde			
C83-074540	Leather is prepd. by tanning limed opt. enzymatically drenched hide. Novelty comprises (a) pre-treatment, before tanning, with polymers, (A), of COOH gp.-contg. cpds., (b) further treatment with aldehyde gp.-contg. cpds., (B), and (c) subsequent tanning with vegetable or mineral tanning agents.		
<u>ADVANTAGE/USE</u> On dilution to standard bath dilution of 150%, N-content falls to 50-60 mg/1 whereby waste water loading with N is reduced. The resulting hides can be further processed without limits. Leather tensile strength and bursting pressure are at least 1.5 times higher than those of similarly tanned leather, allowing prod. use as 'technical leather', e.g. in safety shoe mfr.			
<u>DETAILS</u> (A) amt. is pref. 0.1-5 (0.5-3.5) wt.% w.r.t. hide. (A) pref. have mol. wt. 150-50000 (1000-15000), contain at			
least 2 COOH gps. and consist esp. of polyacrylic acid. (B) can be mono-, di- and/or polyaldehydes, esp. HCHO and/or glutaric dialdehyde, in amts. of 0.1-2 (0.5-1) wt.% w.r.t. hide. Treatment with (A) can take place without a liquor. (B) is pref. added in short liquors. Subsequent tanning can take place in the same bath with the addn. of mineral acids and mineral acid salts. For mineral tanning along, the pH can be set by mineral acid addn. Vegetable tanning can follow in the presence of Ca salts.			
<u>EXAMPLE</u> Limed cowhide neck was split to 2.4 mm, rinsed and divided into 2 portions. One half of neck in 100% water at 30°C was admixed with 3.5% polyacrylic acid, mol. wt. 1000-15000. 2% polyaldehyde were added after milling, further milling, setting bath pH 3.9 and vegetable tanning. After tanning for 2 hrs., the leather had tensile strength 118 kg/cm <sup>2</sup> and bursting pressure 36 kg/cm <sup>2</sup> as opposed to 78- and 19 kg/cm <sup>2</sup> respectively for standard delimed control half.(12pp200DwgNo0/0).			
DE3203074			

BEST AVAILABLE COPY

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3203074 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:  
**C 14 C 1/00**

⑳ Aktenzeichen: P 32 03 074.6  
㉔ Anmeldetag: 30. 1. 82  
㉕ Offenlegungstag: 4. 8. 83

DE 3203074 A1

㉗ Anmelder:  
Benckiser-Knapsack GmbH, 6802 Ladenburg, DE

㉘ Erfinder:  
Schmidt, Rudolf, 6520 Worms, DE

Erfindungseigentum

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Leder

Das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren betrifft die Lederherstellung. Geäscherte Häute werden vor dem Gerben einer Vorbehandlung in einem ersten Schritt mit Polymerisaten aus carboxylgruppenhaltigen Monomeren und in einem zweiten Schritt mit aldehydgruppenhaltigen Verbindungen unterzogen. Dadurch gelingt es, die Stickstoffbelastung des Abwassers zu senken und die Qualität des Leders erheblich zu verbessern.  
(32 03 074)

Patentanwälte  
**ZELLENTIN**  
67 Ludwigshafen/Rh.  
Rubensstraße 30

Benckiser Knapsack GmbH  
6802 Ladenburg

11. Januar 1982  
bkl 2436  
WZ/g

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Leder, wobei geäscherte, ggf. enzymatisch gebeizte Haut gegerbt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Gerben eine Vorbehandlung mit Polymerisaten aus carboxylgruppenhaltigen Verbindungen durchführt, mit aldehydgruppenhaltigen Verbindungen weiterbehandelt und anschließend in an sich bekannter Weise vegetabil oder mineralisch gerbt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die carboxylgruppenhaltigen Verbindungen in Mengen von etwa 0,1 - 5 Gew %, vorzugsweise in Mengen von 0,5 - 3,5 Gew %, bezogen auf die zu behandelnde Haut, einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerisate aus carboxylgruppenhaltigen Monomeren, die ein Molgewicht von mindestens 150 bis etwa 50.000, bevorzugt von etwa 1.000 bis 15.000 aufweisen und mindestens 2 Carboxylgruppen enthalten, einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyacrylsäure mit einem Molgewicht von 150 - 50.000 vorzugsweise 1.000 - 15.000 einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als aldehydgruppenhaltige Verbindungen, Monoaldehyde, Dialdehyde sowie Polyaldehyde allein oder in Mischungen einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als aldehydgruppenhaltige Verbindungen Formaldehyd und/oder Glutardialdehyd einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die aldehydgruppenhaltigen Verbindungen in Mengen von 0,1 - 2, vorzugsweise 0,5 - 1 Gew %, bezogen auf das Blößengewicht einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit den Polymeren ohne Flotte erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyd in kurzen Flotten zusetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die anschließende Gerbung im gleichen Bad unter Zugabe von Mineralsäure und Mineralsäuresalzen erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß die pH-Einstellung für die mineralische Gerbung allein durch Zugabe von Mineralsäure erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine anschließende Vegetabilgerbung in Gegenwart von Kalziumsalzen durchgeführt wird.

Patentanwälte  
ZELLENTIN  
67 Ludwigshafen/Rh.  
Rubensstr. 70

Benckiser-Knapsack GmbH  
6802 Ladenburg

11. Januar 1982  
bkl 2436  
WZ/g

#### Verfahren zur Herstellung von Leder

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder. Dabei wird von in üblicher Weise geäschertem Hautmaterial ausgegangen.

Nach dem Äschern enthalten die nach üblichen Arbeitsweisen hergestellten Blößen Äscher-Chemikalien in gebundener und mechanisch eingelagerter Form, die zur Vermeidung erheblicher Qualitätsminderung des Fertigleders unabhängig von der Gerbart des hergestellten Leders entfernt werden müssen. Dieser Verfahrensschritt des Entäscherns - auch Entkalkung genannt - wird mit schwachen Säuren, Salzen oder Komplexbildnern durchgeführt.

Die durch die Alkalität des Äscherns entstandene Hautquellung wird reduziert bis zu einem Zustand der Blößen, der allgemein

mit weich und verfallen bezeichnet wird. Um weiche Fertigleder zu erhalten wird während oder nach der Entkalkung eine enzymatische Beize angeschlossen, die im wesentlichen das Hautfasergefüge auflockern und anpetisieren soll. Durch die beiden Verfahrensschritte Entkalkung und Beize, werden in der Regel große Mengen an gebundenem Stickstoff, die sowohl aus den zugesetzten Chemikalien, als auch von Hautabbau-Produkten stammen, in das Abwasser überführt. Eine Teillösung dieses Umweltproblems stellen stickstofffreie Entkalkungsmittel dar, die allerdings aufgrund geringer Entkalkungswirkung in hohen Einsatzmengen gefahren werden müssen und daher eine starke finanzielle Belastung allein für diesen Schritt der Lederherstellung bedeuten.

In der Praxis liegt der Stickstoff-Gehalt in den üblichen Entkalkungs- und Beizflotten bei etwa 500 bis 2.500 mg/l je nach Menge der zugesetzten Ammonsalze bei einer durchschnittlichen Flottenlänge von 150 %, bezogen auf Blößengewicht.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, den Stickstoffgehalt von Gerbereiabwässern drastisch zu senken, ohne den erwähnten Nachteilen stickstofffreier Entkalkungsmitteln unterliegen zu müssen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man geäscherte und ggf. enzymatisch gebeizte Haut vor dem eigentlichen Gerben einer Vorbehandlung mit Polymerisaten aus carboxylgruppenhaltigen Monomeren durchführt, mit aldehydgruppenhaltigen Verbindungen weiter behandelt und anschließend in an sich bekannter Weise gerbt.

Der Einsatz der erwähnten Polymerisate ist bei der Lederherstellung nicht neu. So beschreibt die DE-OS 27 55 087

deren Verwendung als gerberisch aktive Substanz allein oder zusammen mit Cr - (III) - Salzen. Damit ist jedoch das Problem der Stickstoffbelastung von Abwässern nicht zu lösen, da Entkalkung und Beize in gleicher Weise, wie beim übrigen bekannten Stand der Technik durchgeführt werden müssen.

Die erwähnten Polymerisate werden vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 - 5 Gew %, vorzugsweise 0,5 - 3,5 Gew %, bezogen auf das Gewicht der zu behandelnden Haut eingesetzt, ihr Molgewicht soll 150 - 50.000, vorzugsweise 1.000 - 15.000 betragen und sie sollen mindestens 2 Carboxylgruppen aufweisen.

Unter den infrage kommenden Polymerisaten hat sich Polyacrylsäure mit den vorgenannten Molgewichten besonders bewährt.

Die anschließende Behandlung mit aldehydgruppenhaltigen Verbindungen kann ebenso wie die vorhergehende in einem üblichen Gerbfaß unter Walken auf denkbar einfache Weise erfolgen. Eingesetzt werden können Monoaldehyde, Dialdehyde und Polyaldehyde allein für sich oder in ihren Mischungen. Besonders bewährt haben sich Formaldehyd und Glutardialdehyd, wobei diese Substanzen in Mengen von 0,1 - 2, vorzugsweise 0,5 - 1 Gew %, bezogen auf das Blößengewicht eingesetzt werden.

Besonders vorteilhaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß sämtliche zugegebenen Substanzen in der Gerbtrommel bis zur letztlichen Abstumpfung verbleiben können.

Die Behandlung mit den Polymeren erfolgt dabei ohne Flotte. Die anschließende Zugabe des Aldehyds ist sogar in sehr kurzen Flotten möglich. Der pH-Wert liegt nach der Behandlung Polymerisat Aldehyd bei 2 - 6, vorzugsweise zwischen 3 und 5.



Die aus der erfindungsgemäßen Vorbehandlung resultierenden Flotten weisen überraschenderweise einen erheblich niedrigeren Stickstoff-Gehalt auf. Bei Verdünnung auf die übliche Flottenlänge von 150 % sinkt der Stickstoff-Gehalt auf etwa 50 mg/l bis 60 mg/l. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorbehandlung liegt in der unbeschränkten Weiterverarbeitbarkeit der daraus resultierenden Häute, wobei vegetabile Gerbungen ebenso durchführbar sind wie etwa mineralische Gerbungen.

Die dabei resultierenden Leder weisen bei einfachster Arbeitsweise und kostengünstigem Gerbemittel-Einsatz verblüffende Eigenschaften auf und bieten sich für die Herstellung von Artikeln an, die nach üblichen Arbeitsweisen nur mit erheblich größerem Aufwand hergestellt werden können.

Die Werte für Reißfestigkeit und Berstdruck liegen mehr als 1,5 mal so hoch wie jene von vergleichbar gegerbten Ledern, so daß erfindungsgemäß hergestellte Erzeugnisse auch als "technische Leder" einsetzbar sind.

Das durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung präparierte Hautmaterial ist außerdem unempfindlich, selbst gegenüber praxisüblich verdünnten Mineralsäuren, so daß der für die nachfolgende spezifisch Gerbung gewünschte pH-Wert ohne die sonst nötigen Salz-Zusätze eingestellt werden kann. Sämtliche Prozesse bis zum Abschluß der Gerbung können in der sehr kurzen Vorbehandlungsflotte durchgeführt werden, so daß praktisch kein Wasserbedarf entsteht, Dementsprechend gering kann die Menge des Abwassers gehalten werden. Noch vorliegende Kalziumsalze stören überraschenderweise keineswegs eine nachfolgende Vegetabil-Gerbung. Obwohl

besonders in langen Flotten, die wegen der geringen Scheuerwirkung der Häute untereinander bei dünnen Vegetabil-Ledern angewendet werden sollte, pflanzliche Gerbstoffe eine Totgerbung verursachen oder die Durchgerbung beträchtlich verzögern können, wurde zur Überraschung festgestellt, daß die Durchgerbungsgeschwindigkeit selbst bei sehr langer Flotte außerordentlich hoch ist. Über alle Erwartungen gut sind auch die physikalischen Eigenschaften solcher Leder hinsichtlich der Narbenelastizität und der Verbesserung der Reißfestigkeit im Vergleich zu nicht erfindungsgemäß hergestellten Ledern.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Vorbehandlung von geäscherten Blößen beruht vermutlich auf einer nur oberflächlich in oder ohne Flotte durchgeführten Behandlung der noch nicht entkalkten Blöße mit einer für eine völlige Entkalkung nicht ausreichenden Menge Polyacrylsäure, wonach binnen kurzer Zeit die noch dominierende alkalische Innenzone der Haut in diesem durch die Alkaliquellen charakteristischen Hautfasergefüge mittels aldehydgruppenhaltiger Verbindungen fixiert wird. In diesem Stadium ist das Hautmaterial nicht mehr empfindlich gegenüber Aziditätsverschiebungen in den sauren Bereich, so daß nach einer angemessenen pH-Einstellung jede beliebige Gerbung angeschlossen werden kann.

In den folgenden Beispielen soll die erfindungsgemäße Anwendung bei der Blößenvorbehandlung verdeutlicht werden.

Prozentangaben bedeuten Gewichtsteile und beziehen sich auf Blößengewicht.

Als polymere Verbindungen kommen infrage Polyacrylate, Polymethacrylate, Hydroxypolycarbonsäuren und Polyacrylnitrile.

Beispiel 1:

Ein in üblicher Weise geäschelter Rinderhals wurde auf 2,5 mm gespalten, kurz mit Wasser von 20° C abgespült und halbiert.

In einer Flotte von 100 % Wasser von 30° C wurden nun zu der einen Hälfte des Halses 3,5 % Polyacrylsäure, MG 1.000 - 15.000, zugesetzt und 30 Minuten in einem Gerbfaß gewalkt. Danach wurden 2 % eines handelsüblichen Polyaldehyds zugesetzt und weitere 2 Stunden gewalkt. Danach wurden 1,5 % Ameisensäure zugesetzt, 30 Minuten gewalkt und über Nacht zeitweise bewegt. Am Morgen hatte die Flotte einen pH von 3,9. Die Haut hatte außen zu etwa 30 % der Dicke pH 3,9, die Innenzone pH 4,5.

Nach zweimaligem Spülen mit je 100 % Wasser von 35° C je 10 Minuten wurde eine pflanzliche Gerbung in 300 % Wasser von 35° C mit 21 % sulfitiertem Quebrachoextrakt und 9 % sulfitiertem Mimosaextrakt auf einmal zusammen zugegeben, angeschlossen. Die Häute waren bereits nach 2 Stunden völlig durchgerbt. Nach insgesamt 7 Stunden Laufzeit wurden die Leder über Nacht gelagert, abgewelkt, gefalzt und mit insgesamt 3 % einer Mischung handelsüblicher Fettlicker 1 Stunde in einer Flotte von 200 % Wasser von 35° C gelickert. Danach wurde das Leder getrocknet und konditioniert.

Die korrespondierende Halshälfte wurde dem Stand der Technik entsprechend mit an sich üblichen Entkalkungsmitteln entkalkt. Um die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Substanzen bei nicht erfindungsgemäßer Anwendung festzustellen, wurde die Blöße nach der Entkalkung mit den gleichen Mengen der erfindungsgemäßen Substanzen behandelt. Diese nicht erfindungsgemäß behandelte

Halshälfte wurde danach ebenso gespült und der gleichen Gerbung, Fettung und Nachbehandlung unterzogen. Die Unterschiede des aus diesen Arbeitsweisen resultierenden Prozeßverlaufes und der Lederqualitätsollen anhand der Werte in nachfolgender Tabelle verdeutlicht werden.

	<u>Durchgerbe- geschwindig- keit</u>	<u>Reißfestig- keit des Fertigleders</u>	<u>Berst- druck</u>
Stand der Technik	4 Stunden	78 kg/cm <sup>2</sup>	19 kg/cm <sup>2</sup>
erf.gem.Vorbehandlung	2 Stunden	118 kg/cm <sup>2</sup>	36 kg/cm <sup>2</sup>

Die nach der erfindungsgemäßen Vorbehandlung hergestellten Leder waren zudem weicher, feiner im Griff und heller in der Lederfarbe. Sie sind bei entsprechender Gerbung auch besonders gut als technische Leder geeignet. Die Festigkeitswerte liegen dabei deutlich über denen des Standes der Technik.

### Beispiel 3

Ein dem in Beispiel 2 angegebenen vergleichbarer geäschterter und gespaltener Rinderhals wurde kurz mit Wasser von 30° C gespült. Danach wurden ohne Flotte 3,5 % Polyacrylsäure unter Walken zugesetzt und nach 30 Minuten 0,9 % Glutardialdehyd. Nach 2 Stunden Walkdauer war der pH der Flotte sowie des Hautquerschnittes 4,3. Nach Zugabe von 1 % Schwefelsäure wurde noch 1 Stunde gewalkt und über Nacht zeitweise bewegt. Der pH lag am Morgen bei 3,4. Das Verdünnungswasser der zugegebenen Chemikalien sowie etwas Quellwasser aus der Blöße ergaben eine

Flotte von etwa 50 %. Der Stickstoff-Gehalt dieser Flotte lag bei 152 mg  $N_2$ /l. ( $\approx$  ca. 51 mg  $N_2$ /l bei Flottenverdünnung auf 150 %).

#### Beispiel 4:

Ausgangsmaterial sowie Rezeptur waren bis auf den Einsatz von 0,74 % Formaldehyd anstelle von 0,9 % Glutardialdehyd dem Beispiel 3 identisch. Am Ende dieser Vorbehandlung lagen wiederum ca. 50 % Flotte mit einem Stickstoff-Gehalt von 185 mg  $N_2$ /l vor ( $\approx$  ca. 62 mg  $N_2$ /l bei 150 % Flotte).

#### Beispiel 5:

Ein geäschter Rindercrouponspalt von ca. 4 mm Stärke wurde kurz mit Wasser von 20° C abgespült. Danach wurden im Gerbfäß ohne Flotte 2 % Polyacrylsäure unter Walken zugesetzt. Nach 10 Minuten wurden 0,74 % Formaldehyd zugesetzt und weitere 3 Stunden gewalkt. der pH der Flotte betrug 5, im Hautquerschnitt < 8. In gleiche Flotte wurde nun 2 % Chromsulfat (33 % basisch, 26 %  $Cr_2O_3$ ) zugesetzt, 1 Stunde gewalkt und über Nacht zeitweise bewegt. Der pH war 4,9 am Morgen und das Leder vom Chromgerbstoff völlig durchdrungen. Der üblicherweise nach der Chromgerbung folgende Schritt der Neutralisation erübrigte sich bei den vorliegenden pH-Verhältnissen. Das Spaltleder wurde naß aufgespannt und getrocknet. Derart hergestellte Leder haben eine enorm feste Struktur und können z.B. bei der Herstellung von Sicherheitsschuhen verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**